

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-007969
(43)Date of publication of application : 12.01.1999

(51)Int.CI. H01M 8/02
C08J 5/22
H01M 8/10

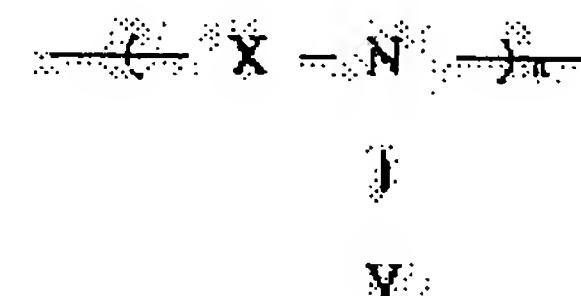
(21)Application number : 09-156944 (71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD
(22)Date of filing : 13.06.1997 (72)Inventor : HOSHI NOBUHITO
YAMAMOTO FUMIHIKO
IKEDA MASANORI

(54) NEW POLYELECTROLYTE FOR FUEL CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polyelectrolyte for use in a proton-conductive fuel cell having enhanced protonic conductivity, properties equal to or better than existing materials and improved synthesis capability, and a proton-conductive fuel cell using the polyelectrolyte.

SOLUTION: A polyelectrolyte for use in a proton-conductive fuel cell is synthesized from a fluorosulfonylacetyl fluoride derivative and includes 10 to 100 wt.% of a polymer including an imice acid having hydrogen atoms and polyvalent metal atoms, represented by the formula, where X is a bivalent group represented by $-\text{CO}-\text{CF}_2-\text{SO}_2-$ or $-\text{SO}_2-\text{CF}_2-\text{CO}-$, in which Z represents a fluorine atom or CF_3 ; Y is a hydrogen atom and an atom selected from polyvalent metals, 50 to 98% of which Y included in the crosslinkable polymer is hydrogen atoms and 2 to 50% is a polyvalent metal atoms; and (n) is an integer not less than two. The polyelectrolyte is used for the formation of a proton-conductive fuel cell.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-7969

(43)公開日 平成11年(1999)1月12日

(51)Int.Cl.⁶

H 01 M 8/02

C 08 J 5/22

H 01 M 8/10

識別記号

CEW

F I

H 01 M 8/02

C 08 J 5/22

H 01 M 8/10

P

CEW

審査請求 未請求 請求項の数 3 OL (全 9 頁)

(21)出願番号

特願平9-156944

(22)出願日

平成9年(1997)6月13日

(71)出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72)発明者 星 信人

岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内

(72)発明者 山元 文彦

神奈川県川崎市多摩区堰1-1-18 多摩川久地ハイツ201

(72)発明者 池田 正紀

岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内

(54)【発明の名称】 燃料電池用新規高分子電解質

(57)【要約】

【課題】 プロトン伝導性が高く、従来材料と同等以上の性能を有し、且つ合成容易なプロトン伝導型燃料電池用高分子電解質並びにこれを用いたプロトン伝導型燃料電池を提供する。

【解決手段】 フルオロスルホニルアセチルフルロライド誘導体から合成され、水素原子および2価以上の金属原子を有するイミド酸を含有する重合体を10~100重量%の範囲で含有するプロトン伝導型燃料電池用高分子電解質、並びにこの高分子電解質を用いたプロトン伝導型燃料電池である。

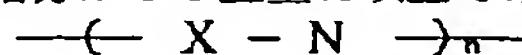
*橋重合体を10~100重量%の範囲で含有してなるプロトン伝導型燃料電池用高分子電解質。

【化1】

式.(1)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 分子中に一般式(1)で表される構造を有する架橋性重合体を架橋して得られる架橋重合体であって、室温での水への不溶分が10重量%以上である架*



1

Y

(ここで、Xは $-\text{CO}-\text{CF}_2-\text{SO}_2-$ 、または $-\text{SO}_2-\text{CF}_2-\text{CO}-$ で表される2価基であり、Zはフッ素原子または CF_3 を表す。Yは水素原子および2価以上の金属原子から選ばれる原子であり、架橋性重合体中に含まれるYの50~98%が水素原子であり、2~50%が2価以上の金属である。nは2以上の正の整数である。)

【請求項2】 請求項1記載の高分子電解質を用いることを特徴とするプロトン伝導型燃料電池。

【請求項3】 請求項1記載の高分子電解質をガス拡散電極の触媒層の電極触媒被覆剤として用いることを特徴とするプロトン伝導型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はプロトン伝導型燃料電池用の新規な高分子電解質に関し、該高分子電解質を用いたプロトン伝導型燃料電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 燃料電池は、電池内で水素やメタノール等の燃料を電気化学的に酸化することにより、燃料の化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換して取り出すものであり、近年、クリーンな電気エネルギー供給源として注目されている。このような燃料電池は、用いる電解質の種類によって、アルカリ型、リン酸型、溶融炭酸塩型、固体酸化物型、固体高分子型等に分類される。このうち、プロトン伝導性の電解質を用いるリン酸型及び固体高分子型燃料電池は、熱力学におけるカルノーサイクルの制限を受けずに高い効率で運転できるものであり、その理論効率は25°Cにおいて83%にも達する。

【0003】 このようなプロトン伝導型燃料電池の基本構造は、イオン交換膜等の電解質と、その両面に接合された一対のガス拡散電極とで構成され、各ガス拡散電極の少なくとも電解質側には触媒が担持されている。そして、一方のガス拡散電極に燃料(例えば水素)を、もう一方のガス拡散電極に酸化剤(例えば酸素や空気等)をそれぞれ供給し、両方のガス拡散電極間に外部負荷回路を接続することにより、燃料電池として作動する。即ち、前者のガス拡散電極(アノード)においては、燃料の酸化によりプロトン(水素イオン)と電子とが生じ、このプロトンは電解質内を伝導して後者のガス拡散電極

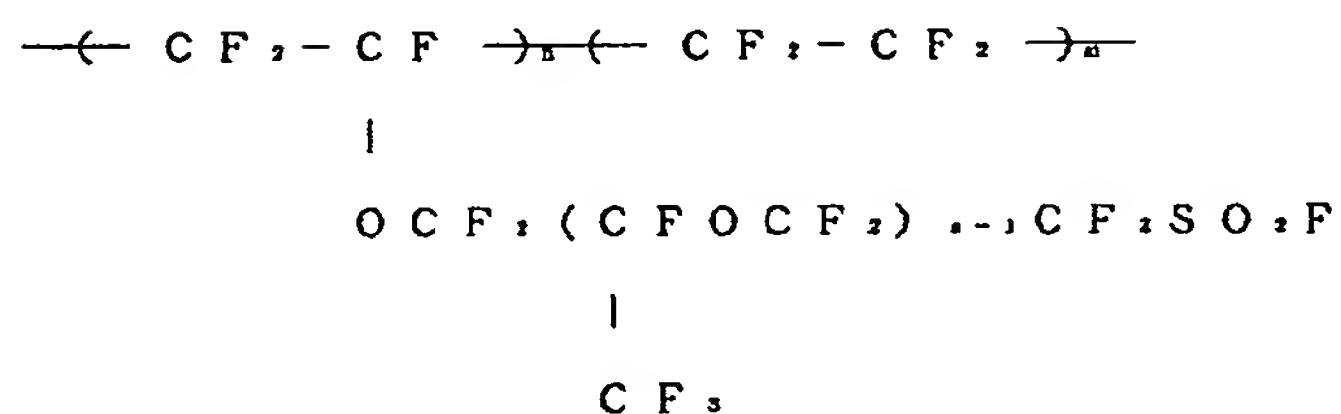
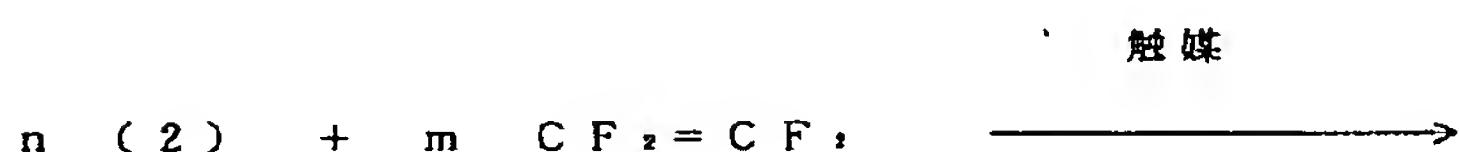
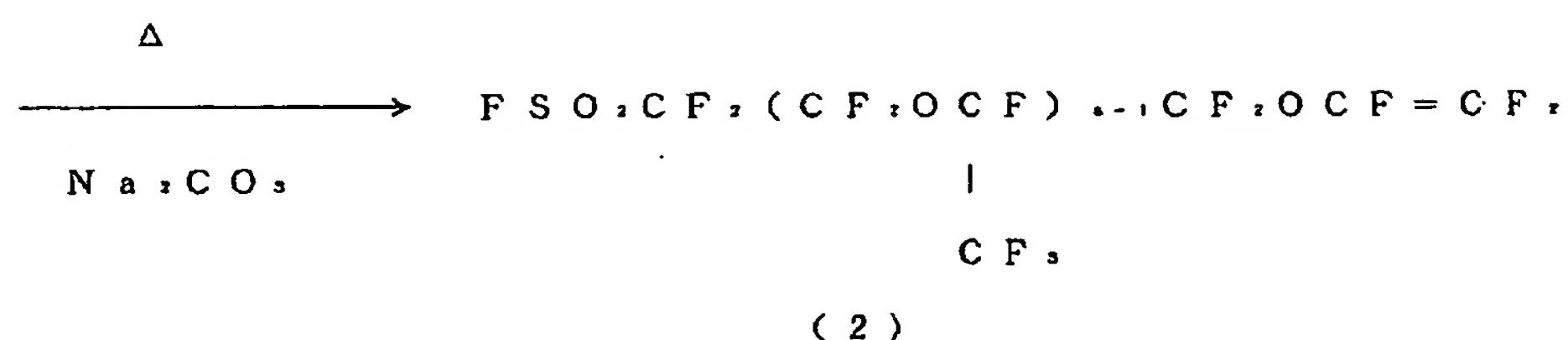
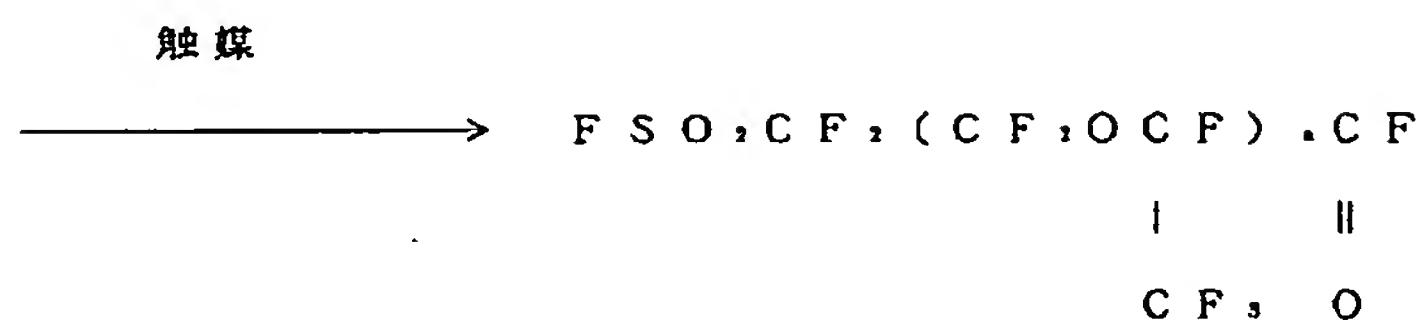
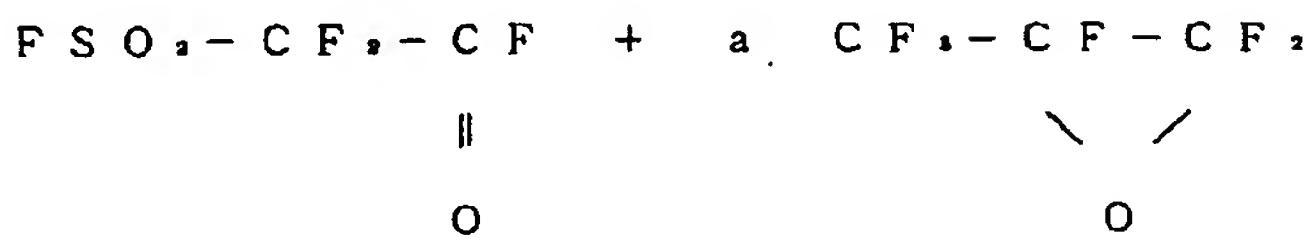
(カソード)に移動し、ここでプロトンと酸化剤中の酸素とが反応して水を生成する。この時、アノードで生じた電子が、外部負荷回路を移動してカソードへと移動することにより電気エネルギーが得られる。

【0004】 このようなプロトン伝導型燃料電池においては、ガス拡散電極内の電解質層との界面近くにおけるプロトンの移動を充分に行わせ、ガス拡散電極に担持されている触媒の利用効率を高める目的で、ガス拡散電極の触媒層の電極触媒被覆剤(接合剤)としてプロトン伝導性高分子電解質が用いられている。もちろんプロトン伝導型燃料電池の中でも固体高分子型燃料電池においては電解質としてもプロトン伝導性高分子電解質からなるイオン交換膜が用いられている。

【0005】 現在、プロトン伝導型燃料電池に主として使用されているプロトン伝導性高分子電解質は、米国デュポン社製の「ナフィオン(登録商標)」に代表されるパーフルオロスルホン酸含有高分子である。「ナフィオン」は強酸性基を有し、高い化学的安定性を有することから食塩電解用イオン交換膜として使用されているが、プロトン伝導型燃料電池においても電解質としてのイオン交換膜として使用されているほか、その溶液はガス拡散電極の触媒層の電極触媒被覆剤や結合材として使用することが提案されている(例えば特公平2-7398号公報、特開平3-208260号公報等)。

【0006】 「ナフィオン」のようなパーフルオロスルホン酸含有高分子はこのように優れた特性を有することから、プロトン伝導型燃料電池用高分子電解質として用いられているが、その合成法は多段の反応を要するものであり、そのため極めて高価な材料となっている。即ち、「ナフィオン」はまず、テトラフルオロエチレンと無水硫酸(SO₃)の反応によって生成した環状構造のスルトンを開環させて得られるフルオロスルホニルアセチルフルオライドを出発原料として、(1)フルオロスルホニルアセチルフルオライドにフッ化セシウムやフッ化カリウム等の触媒の存在下、ヘキサフルオロプロピレンオキサイド(HFPO)を付加させる。(2)次にアルカリと反応させて末端をビニル基に変換する。(3)このようにして合成されたビニルエーテルをテトラフルオロエチレン(TFE)と共に重合させる。(4)末端のフルオロスルホニル基をケン化し、スルホン酸塩とす

る。(5) 酸で処理してスルホン酸とする(化2参照、*【0007】里川孝臣、「機能性含ふつ素高分子」、P11、日刊工業新聞社(1982))。*【化2】



【0008】特に（1）の反応ではH₂PF₆の2分子付加体が望ましい構造ながら、これを選択的に得ることは困難で、収率を低下させ、コストを引き上げる原因の1つとなっている。このような材料の高コストが燃料電池の実用化を困難なものにしている。

[0009]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、酸強度の高い基を高密度で有することで高いプロトン伝導性を有し、且つ従来材料よりもはるかに合成容易な新規のプロトン伝導型燃料電池用高分子電解質を提供するととも

に、これを用いたプロトン伝導型燃料電池を提供するものである。

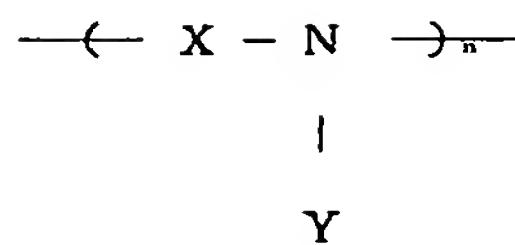
(0010)

【発明を解決するための手段】 すなわち本発明は下記の通りである。

1. 分子中に一般式(1)で表される構造を有する架橋性重合体を架橋して得られる架橋重合体であって、室温での水への不溶分が10重量%以上である架橋重合体を10~100重量%の範囲で含有してなるプロトン伝導

【0011】

【化3】



式 (1)

【0012】 (ここで、Xは $-\text{CO}-\text{CF}_2-\text{SO}_2-$ 、または $-\text{SO}_2-\text{CF}_2-\text{CO}-$ で表される2価基であり、Zはフッ素原子または CF_3 を表す。Yは水素原子および2価以上の金属原子から選ばれる原子であり、架橋性重合体中に含まれるYの50~98%が水素原子であり、2~50%が2価以上の金属である。nは2以上の正の整数である。)

2. 上記1の高分子電解質を用いることを特徴とするプロトン伝導型燃料電池。

3. 上記1の高分子電解質をガス拡散電極の触媒層の電極触媒被覆剤として用いることを特徴とするプロトン伝導型燃料電池。

【0013】 以下本発明の高分子電解質の構成要素について、順次説明する。まず、本発明の高分子電解質に含有される一般式(1)で表される構造を有する重合体について説明する。本発明の重合体は分子内に高密度でスルホニルイミド酸、カルボニルイミド酸およびスルホニルカルボニルイミド酸から選ばれる少なくとも一種のイ*

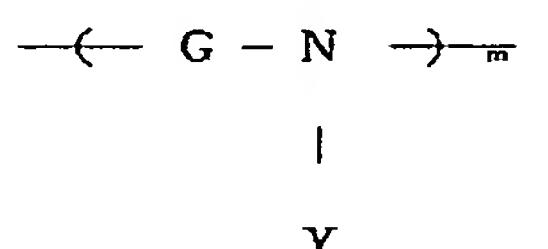
*ミド酸基を含有した構造を持つものである。すなわち、一般式(1)で表される構造のみの重合体であっても、

10 一般式(1)で表される構造と一般式(1)以外の構造との共重合体であってもよい。一般式(1)以外の構造の例としては、下記化4に示す一般式(3)の構造および一般式(4)の構造を挙げることができる。一般式(3)の構造において、Gは $-\text{CO}-\text{R}_f-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{R}_f-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}_2-\text{R}_f-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-\text{R}_f-\text{SO}_2-$ で表される2価基であり、R_fは炭素数1~10のパーフルオロアルキレン基、または炭素数2~15の2価のパーフルオロ(ポリ)エーテルを表す。ただし、Gには一般式(1)中のXは含まない。

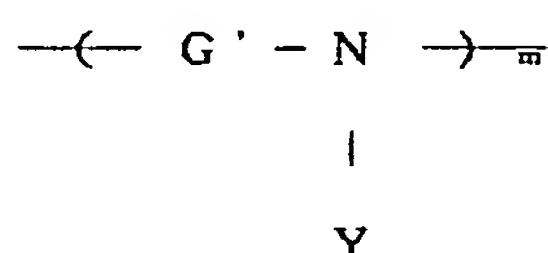
20 一般式(4)の構造において、G'は $-\text{SO}_2-\text{Ar}-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}_2-\text{Ar}-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{Ar}-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-\text{Ar}-\text{CO}-$ で表される2価基であり、Arは2価の芳香族基を表す。

【0014】

【化4】



式 (3)



式 (4)

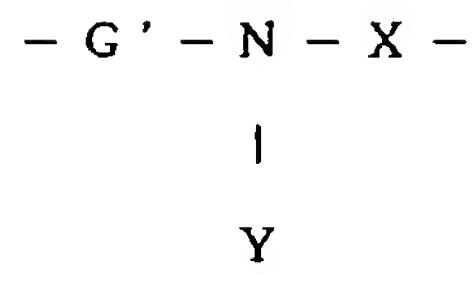
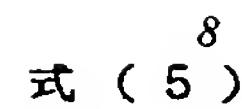
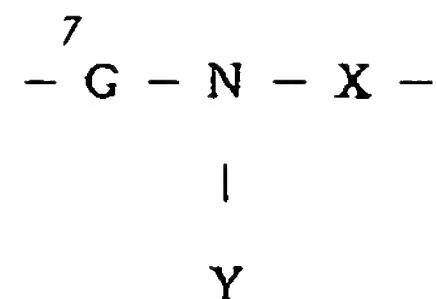
【0015】 (Yは水素原子を表すが、その50%以下の範囲で2価以上の金属と置き換わっていてよい。m、m'は2以上の正の整数を表す。)

共重合体中には下記化5に示す一般式(5)の構造およ

び一般式(6)の構造を含んでいてよい。

【0016】

【化5】



【0017】(但し、X、G、G'、Yは一般式(1)、(3)、(4)と同じ。)

さらに本発明で用いられる重合体は一般式(1)で表される構造が2価の炭化水素基あるいは2価の(ポリ)エーテル基を含む2価基で連結された重合体であってよいし、一般式(1)で表される構造をペンダント基として有する重合体であってよい。

【0018】本発明で用いられる重合体において、一般式(1)で表される構造の含有量が高い場合、高濃度でプロトンを保持できるため、高分子電解質として好ましい。このため、本発明で用いられる重合体における一般式(1)で表される構造の含有量は、通常は30重量%であり、好ましくは50重量%、より好ましくは70重量%以上であり、特に好ましくは90重量%である。

【0019】本発明で用いられる重合体の重量平均分子量の下限は、請求項1の条件を満たしていれば特にそれ以上の制限はないが、通常は1000、好ましくは2000である。また本発明で用いられる重合体の重量平均分子量の上限としては、特に制限はないが、あまり分子量の高いものは合成が困難であるので、通常は500万、好ましくは100万である。

【0020】上記のイミド酸はいずれも隣接する-CF_Z- (ZはFまたはCF₃)基の強い電子吸引効果により強酸性を示し、プロトンの解離度が極めて高いものとなっている。従って、この重合体中には解離度の高いプロト

*ロトンを高密度で蓄積できるので、水の保持性にも優れ、プロトンを輸送させる媒体として極めて有効である。実際、「ナフィオン」の交換容量が約1100g/当量であるのに対して、該重合体の交換容量は157~207g/当量と極めて高いものとなっている。

【0021】一般式(1)の構造を有する化合物は、例えばフルオロスルホニルアセチルフルオライド誘導体にアルカリ金属のビス(トリアルキルシリル)アミドまたはアルカリ金属の窒化物を反応させ合成する方法等、特許公表平3-501860号公報、Des Martea uら、Inorg. Chem., 23巻, P. 3720 (1984)等に記載されている各種の公知のスルホニルイミドの合成法を利用して合成されるアルカリ金属塩を、酸で処理することにより合成可能である。即ち、「ナフィオン」と共通原料であるフルオロスルホニルアセチルフルオライド誘導体から酸処理を加えてもわずか2ステップで合成でき、「ナフィオン」が5段階を要するのと比較して極めて対照的である。

【0022】例えば、前記アルカリ金属塩がリチウム塩であればリチウムビス(トライメチルシリル)アミドにフルオロスルホニルアセチルフルオライド誘導体を反応させて前駆体のリチウム塩を合成することができる(下記化6を参照)。

【0023】

【化6】

L i N (S i M e ₃) :



(7)

【0024】(ここでXは-CO-CF_Z-SO₂一または-SO₂-CF_Z-CO-であり、ZはFまたはCF₃である。)

得られたリチウム等のアルカリ金属塩は硫酸、塩酸などの強酸やH型の強イオン交換樹脂で処理して一般式

(1)の構造のYが水素原子である化合物を得ることができる。また本発明のポリマーでは、Yの水素原子の一部を2価以上の多価金属イオンで置換することによりポリマー間を架橋することができる。そのためポリマー全体のYの中の多価イオンの量をコントロールすることに

より、溶解性などの重合体の物性を調整することができる。一般式(1)の構造を有する架橋性重合体中のYが、水素原子のみの場合は水溶性となり、プロトン伝導型燃料電池に用いたときには、電極反応で生成した水とともに流れだしてしまうために、燃料電池の電解質や電極触媒被覆剤として用いることができないので、Yの全量中の少なくとも2%、好ましくは5%が2価以上の多価金属イオンで置換されている必要がある。このような多価金属イオンとしては、Mg²⁺、Zn²⁺、Ni²⁺、Fe²⁺、Fe³⁺、Al³⁺、La³⁺、Ti⁴⁺、Zr⁴⁺等を例示することができる。またYが水素原子である場合には、このような多価金属イオンによる架橋は中和を意味し、強酸としての機能を低減させるので、多価金属イオンで置換する量は全てのYの50%以下、好ましくは30%以下、さらに好ましくは20%以下がよい。置換する方法としては、例えばYが水素原子であるポリマーをアルコール等に溶解しておき、これに上記多価金属イオンのアルコキサイドやカルボン酸塩等を必要量混合すれば*



| |

S O₂-O

(8)

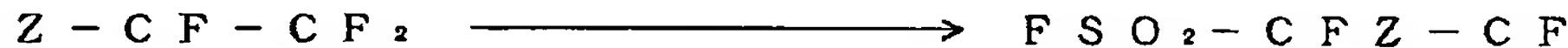
【0027】(ZはFまたはCF₃)

【0028】

※【化8】

※

触媒



| |

||

S O₂-O

O

(8)

(7)

【0029】(ZはFまたはCF₃)

さらに、上記化6の一般式(7)で示されるフルオロスルホニルアセチルフルオライド誘導体にC₁OCC₃F₆COCl、C₁CC₂F₄COCl、FOCC₄F₈COF、FOCC₃F₆COF、FOCC₂F₄COF、FOCCOF、m-C₆H₄(SO₂C₁)₂、o-C₆H₄(SO₂C₁)₂、FO₂SC₄F₈SO₂Fなどの化合物を加えて反応させて本発明で用いられる重合体を得ることもできる。

【0030】本発明の高分子電解質は一般式(1)の構造中にイオン性基を含有するため、該化合物のみでイオン伝導性を有するが、さらにイオン伝導度調整のためリン酸等の他の電解質を含有することができる。さらにパ

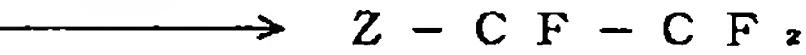
*よい。この様にして得られる多価金属含有架橋性重合体は、室温において水への不溶分が10重量%以上、好ましくは30重量%であり、燃料電池用電解質として利用可能である。

【0025】尚、該架橋性重合体中のY全量に対する水素原子の量は中和滴定により、また、金属原子の量は元素分析により測定することができる。上記フルオロスルホニルアセチルフルオライド誘導体の合成は、例えば

J. Am. Chem. Soc., 82巻, P. 6181 (1960) に記載されている方法を用いることができる。すなわち、テトラフルオロエチレンまたはヘキサフルオロプロピレンと無水硫酸(SO₃)の反応によって生成した環状構造のスルトン(下記化7を参照)を、少量のトリエチルアミンなどの触媒とともに加熱して開環させ、フルオロスルホニルアセチルフルオライド誘導体を得ることができる(下記化8を参照)。

【0026】

【化7】



| |

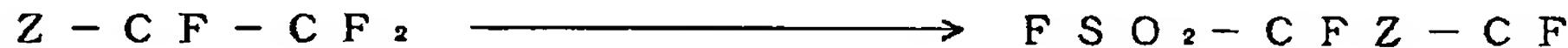
S O₂-O

(8)

※【化8】

※

触媒



| |

||

S O₂-O

O

(8)

(7)

ーフルオロスルホン酸系ポリマーやパーフルオロカルボン酸系ポリマーも、一般式(1)の構造を有する重合体と混合して使用することができる。さらに必要があれば、補強材等の材料を添加して諸特性を調整することができる。

【0031】このように、本発明の高分子電解質は、分子中に一般式(1)で表される構造を含有する重合体を架橋して得られる架橋重合体に、他の電解質、可塑剤、補強材等から選ばれる他の材料を混合させて構成することができ、該架橋重合体を10重量%以上含有することが必要である。10重量%以上であると高効率プロトン輸送の効果が発現でき、充分なイオン伝導度が得られる。従って、本発明の高分子電解質は、一般式(1)で

表される構造を有する重合体を架橋して得られる架橋重合体を10~100重量%、好ましくは30~100重量%、特に好ましくは50~100重量%の範囲で含有するものである。

【0032】本発明の高分子電解質は、リン酸型や固体高分子型燃料電池のようなプロトン伝導型燃料電池において、ガス拡散電極の触媒層の電極触媒被覆剤として用いることができるほか、電極と電解質層の界面層（接合材）等に用いることができる。さらには、固体高分子型燃料電池の場合にはイオン交換膜そのものとしても用いることができる。この場合には膜の強度を保持させるための支持体を用いてもよい。このように、本発明の高分子電解質はプロトン伝導型燃料電池において、高いプロトン伝導性を有する高分子を必要とする、いずれの部分にも用いることができる。例えば本発明の高分子電解質を用いて、ガス拡散電極の触媒層の電極触媒被覆剤として用いる方法としては、該高分子電解質を、溶液状態または粉末状態で触媒層をなす原料粉末（導電粒子と触媒となる金属粒子）および必要に応じて添加される接着剤等と混合し、これを成形して触媒層を形成する方法、予め形成されたガス拡散電極の触媒層に、該高分子電解質の溶液を含浸させる方法等があり、そのいずれを採用してもよい。

【0033】該高分子電解質を溶液として用いる場合、溶媒としてはメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、ブタノール等の低級アルコールの単独溶媒またはこれらの中から選ばれた二種類以上の混合溶媒、あるいはこれらと水との混合溶媒等が用いられる。該高分子電解質溶液の濃度は、ガス拡散電極の触媒層側に含浸させたときに、触媒表面に適切な被覆が形成されやすい濃度が好ましく、通常3重量%~20重量%のものが用いられる。

【0034】尚、電極触媒被覆剤は、触媒層の一部にのみ存在していてもよいが、触媒層の全部に存在していることが好ましい。また、この被覆剤は、プロトン交換型燃料電池を構成する電解質層とガス拡散電極とを接合した時に、電解質層に接した状態で設けられていると、接合材として作用し、電解質層とガス拡散電極との接合力を高めることができる。

【0035】次に、本発明の高分子電解質を用いた燃料電池について説明する。本発明の高分子電解質を用いた燃料電池はプロトン伝導型燃料電池であり、具体的にはリン酸型燃料電池や固体高分子型燃料電池が挙げられる。後者を例にその構成を説明すると、まずイオン交換膜としては本発明の高分子電解質が使用可能であるほか、パーカルオロスルホン酸の均一膜である「ナフィオン」や旭化成工業（株）製の「アシプレックス-S（登録商標）」を用いることができる。イオン交換膜の厚さとしては、例えば10~300μmのものが用いられる。イオン交換膜が、10μmより薄いと成膜時の強度

が保てず、300μmより厚いとイオン交換膜の抵抗が増大し燃料電池作動時の出力特性が低下する。好ましいイオン交換膜の厚さは50~100μm程度である。

【0036】燃料電池に使用されるガス拡散電極は、触媒金属の微粒子を担持した導電材により構成されるものであり、必要に応じて撥水剤や接着剤が含まれていてもよいまた、触媒を担持していない導電材と必要に応じて含まれる撥水剤や接着剤とからなる層が、触媒層の外側に形成してあるものでもよい。このガス拡散電極に使用される触媒金属としては、水素の酸化反応および酸素の還元反応を促進する金属であればいずれのものでもよく、例えば、白金、金、銀、パラジウム、イリジウム、ロジウム、ルテニウム、鉄、コバルト、ニッケル、クロム、タンクスチン、マンガン、バナジウム、あるいはそれらの合金が挙げられる。このような触媒の中で、特に白金が多くの場合用いられる。触媒となる金属の粒径は、通常は10~300オングストロームである。触媒の担持量は、電極が成形された状態で例えば0.01~10mg/cm²とする。

【0037】導電材としては、電子導伝性物質であればいずれのものでも良く、例えば各種金属や炭素材料などが挙げられる。炭素材料としては、例えば、ファーネスブラック、チャンネルブラック、およびアセチレンブラック等のカーボンブラック、活性炭、黒鉛等が挙げられ、これらが単独あるいは混合して使用される。撥水剤としては、例えばフッ素化カーボン等が使用される。接着剤としては、各種樹脂が用いられるが、撥水性を有する含フッ素樹脂が好ましい。そして、含フッ素樹脂の中でも耐熱性、耐酸化性の優れたものがより好ましく、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-パーカルオロアルキルビニルエーテル共重合体、およびテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体が挙げられる。

【0038】電解質であるイオン交換膜とガス拡散電極との接合は、加圧、加温できる装置を用いて実施される。一般的には、例えば、ホットプレス機、ロールプレス機等により行われる。その際のプレス温度は、電解質として用いるイオン交換膜のガラス転移温度以上であれば良く、一般的には120℃~250℃である。プレス圧力は、使用するガス拡散電極の固さに依存するが、通常、5~200kg/cm²である。5kg/cm²未満では、イオン交換膜と電極との接合が不十分となり、200kg/cm²を超えるとガス拡散電極の空孔がつぶされてしまう。プレス圧力の好ましい範囲は、20~100kg/cm²である。

【0039】燃料電池は、このようなイオン交換膜とガス拡散電極との接合体を、集電体とガス取り入れ口と抜き出し口とを備えた二枚のグラファイト製フランジの間に挿入することにより組み立てられ、一方のガス拡散電極に燃料である水素ガスを、他方のガス拡散電極に酸素

を含むガス（酸素あるいは空気）を供給することにより作動する。燃料電池は、高い温度で作動させる方が、電極の触媒活性が上がり電極過電圧が減少するため望ましいが、電解質となるイオン交換膜は水分がないと機能しないため、水分管理が可能な温度で作動させる必要がある。燃料電池の作動温度の好ましい範囲は50~100°Cである。

【0040】以上示したように、本発明のプロトン伝導型燃料電池用高分子電解質は、高いプロトン伝導性を有する優れた材料であることから、従来材料と同等以上の優れた性能を示すとともに、高価な従来材料よりも合成が極めて容易であるという特徴を有することから経済的にも優れており、産業上好ましい。

【0041】

【発明の実施の形態】以下実施例によって本発明をさらに詳細に説明する。

【0042】

【実施例1】耐圧容器に無水硫酸(SO₃)とテトラフルオロエチレンを混合させた後、生成物を蒸留（沸点42°C）して2-ヒドロキシテトラフルオロエタンスルホン酸スルトンを得た。この2-ヒドロキシテトラフルオロエタンスルホン酸スルトンを氷冷した状態で少量のトリエチルアミンを添加して開環させ、フルオロスルホニルジフルオロアセチルフルオライドを合成した。

【0043】次に、リチウムビス(トリメチルシリル)アミドの1mol/リットルの濃度のテトラヒドロフラン(THF)150ml(0.15mol)に、氷冷しながらフルオロスルホニルジフルオロアセチルフルオライド27g(0.15mol)をTHF27mlで希釈した溶液を滴下した後、室温まで昇温して8時間反応させた。析出した重合体を濾別した後ジエチルエーテル200mlで洗浄し100°Cで真空乾燥して淡黄色の重合体14.8gを得た。この重合体をエタノール80mlに溶解した後濾別して不溶物を除き、濾液を1.6リットルのエーテルに滴下、再沈殿させた後100°Cで乾燥して9gの重合体を得た。

【0044】この重合体のTHF溶液の還元粘度は0.32dl/g(30°C)であり重合体であることが確認できた。DMF溶液のGPC測定により求められたポリスチレン換算の重量平均分子量は19万、数平均分子量13万であった。また元素分析の結果、Liが4.4重量%（計算値4.2重量%）含有されることがわかった。該重合体のメタノール溶液をキャスト、乾燥してフィルムを形成し、赤外吸収スペクトルを測定した結果、1654cm⁻¹(C=O)、1322cm⁻¹(SO₂)、1146cm⁻¹(CF₂)の吸収ピークが観測された。また該重合体の重メタノール溶液の¹⁹F-NMRスペクトル測定の結果、CF₂基に対応する-108.8ppm(CFC13基準)の单一共鳴ピークが観測された。同じ重合体溶液の¹³C-NMRスペクトル測

定（テトラメチルシラン(TMS)基準）により、167ppm(C=O)、116ppm(CF₂)に三重線共鳴ピークが観測された。以上の測定結果から、(-SO₂CF₂CONLi-)をユニットとする重合体が生成していることがわかった。

【0045】上記重合体1.0gをフラスコに入れ、35%硫酸水溶液10mlを加えて室温で4日間攪拌した。反応液を濾過した後エーテル10mlで2回抽出した。エーテル相をドライアップし、60°Cで3時間乾燥した結果、淡茶色固体0.7g(収率79%)が得られた。該重合体の赤外吸収スペクトルを測定した結果、3280cm⁻¹、3390cm⁻¹にNH吸収ピークが観測された。また、¹H-NMRスペクトル測定(TMS基準、溶媒：重水素化メタノール)により化学シフト8ppmにNHプロトンが観測された。以上の結果から、(-SO₂CF₂CONLi-)をユニットとする重合体が(-SO₂CF₂CONH-)をユニットとする重合体に変換されたことが確認できた。この重合体を1/100規定NaOHで中和滴定を行ったところ、中和当量が6.1m当量/gであり、ほぼ100%酸型に変換されていることがわかった。また、滴定曲線よりこの重合体が強酸であることがわかった。

【0046】上記方法で得た重合体(H型重合体、以下酸で処理して得られた重合体を同様に表現する)3.2gを100mlのメタノールに溶かした溶液に、0.21gの酢酸マグネシウム四水和物を5mlのメタノールに溶かした溶液を室温で加え、一夜攪拌した。得られた溶液をドライアップし、3.3gの固体を得た。得られた固体の元素分析の結果から、重合体中の酸としての10%がMgで中和されており、Y全量に対して90%が水素、10%がMgの重合体であることがわかった。また、得られた固体の室温での水の不溶分は20重量%であり、水溶性であったH型重合体が架橋されていることが確認できた。

【0047】

【実施例2】フルオロスルホニルジフルオロアセチルフルオライド27g(0.15mol)をTHF27mlで希釈した溶液を-5°Cに冷却しておき、その溶液中にリチウムビス(トリメチルシリル)アミドの1mol/リットルTHF溶液150ml(0.15mol)を滴下した後、室温まで昇温し8時間反応させた。この時析出した重合体を濾別した後ジエチルエーテル200mlで洗浄した。ついで重合体を100°Cで真空乾燥して淡黄色重合体を得た。この重合体をエタノール80mlに溶解したのち濾別して不溶物を除き、濾液を1.6リットルのジエチルエーテル中で再沈殿させた後100°Cで真空乾燥して淡黄色重合体10.3gを得た。この重合体のTHF溶液の還元粘度は0.89dl/g(30°C)であり重合体であることが確認できた。この重合体のスペクトルデータは実施例1で得られた重合体のもの

と一致した。

【0048】イオン交換樹脂アンバーライトIR-120B(オルガノ(株)製)13m1を1.0cm径のカラムに充填し、これに0.5規定塩酸200m1を通液し、さらに200m1の水で洗浄した。ついで上記重合体3.0gを300m1の水に溶かした溶液を通液し、さらに50m1の水で洗浄した。水相をドライアップし、50℃で乾燥した結果、淡茶色固体2.3g(収率80%)が得られた。この重合体のスペクトルデータは実施例1で得られた重合体のものと一致した。この重合体を1/100規定NaOHで中和滴定を行ったところ、中和当量が6.2m当量/gであり、また滴定曲線よりこの重合体が強酸であることがわかった。また元素分析の結果、Liの残存量は25ppmであり、酸型への変換率は99.9%であった。

【0049】上記方法で得たH型重合体を実施例1と同様に酢酸マグネシウムと反応させ、架橋されたH型重合体を得た。得られた重合体の元素分析の結果から、重合体中の酸としての10%がMgで中和されており、Y全量に対して90%が水素、10%がMgの重合体であることがわかった。また、得られた固体の室温での水の不溶分は35重量%であり、水溶性であったH型重合体が架橋されていることが確認できた。

【0050】また、実施例1と同様に、上記方法で得た未架橋のH型重合体のメタノール溶液に酢酸マグネシウム溶液を加えた溶液をステンレスシート上にキャストし、乾燥して厚さ12μmのフィルムを作製した。該フィルムをステンレスシートごと80℃、相対湿度100%の恒温恒湿槽内に12時間保持した後、もう一枚のステンレスシートで挟み込み、それぞれのステンレスシートを電極として交流インピーダンス法によるインピーダンス測定(セイコーEG&G社、389型インピーダンスマーター)を行った結果、80℃、相対湿度100%におけるプロトン伝導度は0.5S/cmであった。

【0051】

【実施例3】40重量%の白金触媒担持カーボン(米国E-T-EK社製)に、実施例2で得られた架橋H型重合体の5重量%エタノール溶液を、白金触媒と重合体との重量比が2:1となるように添加し、均一に分散させてペーストを調製した。このペーストを200メッシュのスクリーンを用いて、テフロンシート上に塗布した後、大気雰囲気中100℃で乾燥・固定化し、白金担持量

0.2mg/cm²の触媒シートを得た。

【0052】2枚の触媒シートの触媒層を向かい合わせ、その間に交換用量950g/当量、厚さ100μmのパーフルオロスルホン酸膜(旭化成工業(株)製)をはさみ、150℃、圧力50kg/cm²でホットプレスした後、両面のテフロンシートを剥がし、膜・電極接合体を作製した。触媒層支持体として、厚さ約400μmのカーボンクロス(E-T-EK社製)を用い、テフロン分散液(60重量%)に浸漬した後、340℃でシンタリングを行い、カーボンクロスに対し40重量%含浸させた。その空隙率は50%であった。

【0053】これら膜・電極接合体と触媒層支持体とを積層し、燃料電池単セル評価装置に組み込み、燃料に水素ガス、酸化剤に空気を用い、常圧、セル温度70℃で単セル特性試験を行った。水素ガスは80℃で加湿を行い、空気は加湿せずそのままセルへ供給した。その結果、0.5、1.0A/cm²の電流密度のときのセル出力電圧はそれぞれ0.62V、0.52Vであった。

【0054】

【比較例1】市販「ナオフィン」の5重量%溶液(溶媒は低級脂肪族アルコールと水の混合溶媒)をステンレスシート状にキャストし、乾燥して厚さ20μmのフィルムを作製した。該フィルムについて、実施例2と同様に80℃、相対湿度100%におけるインピーダンス測定を行ったところ、プロトン伝導度は0.1S/cmであった。

【0055】また、該「ナオフィン」溶液を用いた以外、実施例3と同様に触媒シート及び評価セルを作製し、実施例3と同じ条件で燃料電池としての単セル評価を行った。その結果、0.5、1.0A/cm²の電流密度のときのセル出力電圧は、それぞれ0.62V、0.48Vであった。また、実際に「ナオフィン」の構造のポリマーを既知の方法により合成したところ、本発明のポリマーに比べ極めて煩雑な工程であった。

【0056】

【発明の効果】本発明のプロトン伝導型燃料電池用高分子電解質は、高いプロトン伝導性を有する優れた材料であることから、これを用いた燃料電池は過電圧による電圧低下が少なく、従来材料と同等以上の優れた性能を示すとともに、従来材料よりも合成が極めて容易であるという特徴を有することから産業上好ましい。